

(54) SEALED LEAD-ACID BATTERY

(11) 62-66567 (A) (43) 26.3.1987 (19) JP

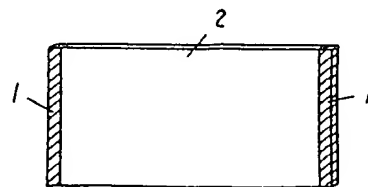
(21) Appl. No. 60-206856 (22) 19.9.1985

(71) MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD (72) YOICHI KIKUCHI(1)

(51) Int. Cl. H01M2/18, H01M2/16, H01M4/14

PURPOSE: To prevent short circuit between positive and negative plates by forming the end of a mat-type separator, to be in contact with the cut end of a negative plate using expanded grid, in low moisture content structure, and suppressing the expansion of active material in the cut part.

CONSTITUTION: A sealed lead-acid battery is formed with a negative plate using expanded grid and a mat-type separator. The end 1 of a separator 2 to be in contact with the cut end of the negative plate is formed in low moisture content structure by using thick glass fibers having a diameter of 10μ or more. This low moisture content part is limited to $1/4 \sim 1/2$ of lateral dimension of a grid mesh from the end 1. Thereby, since the supply of electrolyte necessary for charge-discharge reaction to the active material of the negative plate is limited to reduce its reaction rate, the expansion of the active material is suppressed and the short circuit between positive and negative plates is prevented.

**(54) LEAD-ACID BATTERY**

(11) 62-66568 (A) (43) 26.3.1987 (19) JP

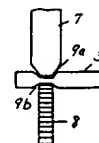
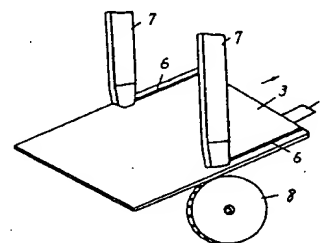
(21) Appl. No. 60-206883 (22) 19.9.1985

(71) MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD (72) MASAYOSHI YUKI(4)

(51) Int. Cl. H01M2/18

PURPOSE: To effectively form a bag having high reliability by pressing a thermoplastic porous mat, which is folded and in which a plate is placed, from both sides in the vicinity of its end so as to form recesses, and intermittently joining the end.

CONSTITUTION: A sealed lead-acid battery which is a negative electrode absorbing type is formed by arranging a bag-shaped porous mat with which a plate is enveloped between positive and negative electrodes as a separator. A heat- or ultrasonic melt-bonding horn 7 and an anvil 8 for joining are arranged in the vicinity of the end of a thermoplastic porous mat 3 inside which a plate 2 is placed. The mat 3 is pressed from both sides in a thickness direction with the horn 7 and the anvil 8 to form recesses 9a, 9b, and intermittently joined. The thick mat 3 is effectively formed in a bag with high reliability.

**(54) CATHODE PLATE FOR ALKALINE STORAGE BATTERY**

(11) 62-66569 (A) (43) 26.3.1987 (19) JP

(21) Appl. No. 60-207370 (22) 19.9.1985

(71) SANYO ELECTRIC CO LTD (72) HIRONORI HONDA(1)

(51) Int. Cl. H01M4/32, H01M4/52

PURPOSE: To retard the formation of γ -nickel oxyhydroxide in charging to prevent decrease in the strength of electrode plate by containing calcium hydroxide on the surface of a plate containing nickel hydroxide as active material.

CONSTITUTION: A sintered nickel hydroxide plate containing nickel hydroxide as active material is immersed in a calcium nitrate solution, then immersed in hot sodium hydroxide solution to contain calcium hydroxide on the surface of the plate. By using this cathode plate, an alkaline storage battery such as nickel-cadmium battery is formed. By adding cadmium hydroxide to only the surface of the plate, the formation of γ -nickel oxyhydroxide in charging is retarded. Decrease in the strength of the plate caused by swelling and coming-off is prevented and capacity variation in charge-discharge cycling is reduced.

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **62066569 A**

(43) Date of publication of application: **26.03.87**

(51) Int. Cl

H01M 4/32

H01M 4/52

(21) Application number: **60207370**

(22) Date of filing: **19.09.85**

(71) Applicant: **SANYO ELECTRIC CO LTD**

(72) Inventor: **HONDA HIRONORI
NAKAHORI SHINSUKE**

**(54) CATHODE PLATE FOR ALKALINE STORAGE
BATTERY**

(57) Abstract:

PURPOSE: To retard the formation of γ -nickel oxyhydroxide in charging to prevent decrease in the strength of electrode plate by containing calcium hydroxide on the surface of a plate containing nickel hydroxide as active material.

CONSTITUTION: A sintered nickel hydroxide plate containing nickel hydroxide as active material is immersed in a calcium nitrate solution, then immersed in hot sodium hydroxide solution to contain calcium hydroxide on the surface of the plate. By using this cathode plate, an

alkaline storage battery such as nickel-cadmium battery is formed. By adding cadmium hydroxide to only the surface of the plate, the formation of γ -nickel oxyhydroxide in charging is retarded. Decrease in the strength of the plate caused by swelling and coming-off is prevented and capacity variation in charge-discharge cycling is reduced.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-66569

⑤ Int. Cl.⁴H 01 M 4/32
4/52

識別記号

庁内整理番号

2117-5H
2117-5H

④ 公開 昭和62年(1987)3月26日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑬ 発明の名称 アルカリ蓄電池用陽極板

⑰ 特 願 昭60-207370

⑱ 出 願 昭60(1985)9月19日

⑲ 発 明 者 本 田 浩 則 守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内
 ⑲ 発 明 者 中 堀 真 介 守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内
 ⑲ 出 願 人 三 洋 電 機 株 式 会 社 守口市京阪本通2丁目18番地
 ⑲ 代 理 人 弁 理 士 尾 股 行 雄 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

アルカリ蓄電池用陽極板

2. 特許請求の範囲

1. 水酸化ニッケルを活物質として含んでなる極板であって、極板表面に水酸化カルシウムを含有させたことを特徴とするアルカリ蓄電池用陽極板。

3 発明の詳細な説明

〈産業上の利用分野〉

この発明はアルカリ蓄電池用陽極板に関し、詳しくは、ニッケル・カドミウム蓄電池の如きアルカリ蓄電池に用いられる陽極板に関するものである。

〈従来の技術〉

ニッケル・カドミウム蓄電池等のアルカリ蓄電池の陽極板としては、水酸化ニッケルを活物質として含んでなる所謂水酸化ニッケル極板が用いられており、焼結式あるいは非焼結式の各種製法によって、例えば焼結式水酸化ニッケル

極板の場合は、多孔性ニッケル焼結体等のできた焼結基板の微孔中に一連の含浸操作によって硝酸ニッケルを保持させ、保持させた硝酸ニッケルをアルカリ置換等の方法によって活物質である水酸化ニッケルに置換して作られる。

〈発明が解決しようとする問題点〉

ところで、水酸化ニッケル極板に活物質として含有される水酸化ニッケルは、通常、充電によって、安定な充電生成物であるβ型オキシ水酸化ニッケルとなるが、過充電ないし高電流密度での充電状態においては、β型オキシ水酸化ニッケルの他に、生成及び存在が不安定なγ型オキシ水酸化ニッケルも生成するようになる。このようなγ型オキシ水酸化ニッケルは、充電時に膨潤し易く、また充放電サイクルにおける膨張・収縮の繰返しによって極板から剥がれ易くなり、これが極板のサイクル特性並びに寿命を劣化させる1つの要因となっている。また、γ型オキシ水酸化ニッケルはβ型オキシ水酸化ニッケルに比較して容量が大であるが、充放電

の繰返しによって次第に β 型オキシ水酸化ニッケルに変化していくことから、水酸化ニッケル極板の25サイクル程度までの初期容量が次第に低下していくという不都合がある。特に、焼結基板を用いて構成される焼結式水酸化ニッケル極板においては、サイクルの繰返しによって基板が腐蝕して活物質化し、この活物質化により容量増大を招くことから、初期サイクルにおいては容量が次第に低下していき、更にサイクルが進むと逆に容量が増大する結果、サイクルにおける容量が不安定となり、カドミウム陰極等の対極とのバランスをとることが極めて困難となるといった問題がある。

〈問題点を解決するための手段〉

本発明者は、上記問題点を解決すべく検討した結果、次の手段を用いた場合には、充電時における γ 型水酸化ニッケルの生成が極めて低く抑制できて所期の目的を達成できることを知得し、本発明を完成した。

即ち、この発明のアルカリ蓄電池用陽極板は、

並びに剥がれが殆んどないこと等により焼結基板の腐蝕の度も少なくなつて初期サイクル以降の容量増加も著しく少ない。

〈実施例〉

公知の方法によって作製した焼結基板を温度80℃の比重1.75の硝酸ニッケル水溶液中に浸漬し、その後25%苛性ソーダ溶液中に浸漬して活物質化するという一連の含浸操作を5回繰返して焼結式水酸化ニッケル極板を作製した。この極板を、比重1.3の硝酸カルシウム溶液中に浸漬し、次いで温度80℃の25%苛性ソーダ中に浸漬して極板表面に水酸化カルシウムを含有させ、本発明に係る水酸化ニッケル極板を得た。この極板と、公知のカドミウム極板とを組合せ、純粹の苛性ソーダを電解液として用いて公称容量約1400mAhのニッケル・カドミウム蓄電池(本発明品A)を作った。

また、比較用として、硝酸カルシウムを1.5重量%添加した以外は同様の硝酸ニッケル水溶液を用いて同様な一連の活物質含浸操作を行な

水酸化ニッケルを活物質として含んでなる極板であつて、極板表面に水酸化カルシウムを含有させたことを要旨とするものである。

尚、水酸化ニッケル極板中に水酸化カルシウムを単に添加し含有させることは、例えば特公昭53-19086号公報により従来より知られている。しかしながら、本発明者の研究によれば、水酸化カルシウムを単に極板中に含有させただけでは充電時の γ 型水酸化ニッケルの抑制効果は殆んど期待できず、本発明の如き極板表面に含有させる構成とすることによって始めて著しい効果が発揮されることがわかっている。

〈作用〉

上記手段を用いることにより、充電時における γ 型オキシ水酸化ニッケルの生成を可及的に小さく抑えることができる結果、充放電の繰返しにおける極板の膨潤や剥がれ等の脆弱化が防止できる。また、充電時に生じる γ 型オキシ水酸化ニッケルが少ないことから初期サイクルでの容量低下が極めて小さいと共に、極板の膨潤

うことで、水酸化カルシウムを極板中に含有させた水酸化ニッケル極板を作り、同様なカドミウム極板と組合せてニッケル・カドミウム蓄電池(比較品B)を作った。更に、上記の如き極板表面あるいは極板中への水酸化カルシウム添加を行なわない水酸化ニッケル極板に同様なカドミウム極板を組合せたニッケル・カドミウム蓄電池(従来品C)を作った。

尚、本発明品A、比較品Bの各々の水酸化ニッケル極板への水酸化カルシウムの全添加量は同じになるようにした。

以上の3つのニッケル・カドミウム蓄電池について、夫々充放電サイクルを行なった時の放電容量のサイクル変化を調べた。結果は第2図に示す通りであり、本発明品Aは全サイクルを通じて容量変化が極めて少なく、且つサイクル寿命も長いのに対し、比較品B並びに従来品Cはサイクルにおける容量変動が大きく、サイクル寿命も短いことがわかる。これは、本発明品Aに用いた水酸化ニッケル極板における γ 型オ

キシ水酸化ニッケルの生成量が極く少なく、またサイクルにおける極板脆弱化が低く抑えられたためと思われる。

ところで、これら3つの蓄電池に用いた各々の水酸化ニッケル極板における γ 型オキシ水酸化ニッケルの生成量を調べるべく、これら3つの極板中の活物質のX線回折を行なった。結果を第1図(A)~(C)に示す。尚、第1図(A)は本発明品Aに用いた水酸化ニッケル極板のX線回折図、第1図(B)、(C)は夫々比較品B、従来品Cに用いた水酸化ニッケル極板のX線回折図である。これらの図より、本発明に係る極板は γ 型オキシ水酸化ニッケル(γ -NiOOH)の生成量が著しく少なく、その分 β 型オキシ水酸化ニッケル(β -NiOOH)の生成量が大きくなっていることがわかる。また、第1図(A)、(B)の対比により明らかなように、極板への水酸化カルシウム添加量が同じであるにも拘らず γ 型オキシ水酸化ニッケル生成抑制効果に差ができるのは、水酸化カルシウムの添加位置

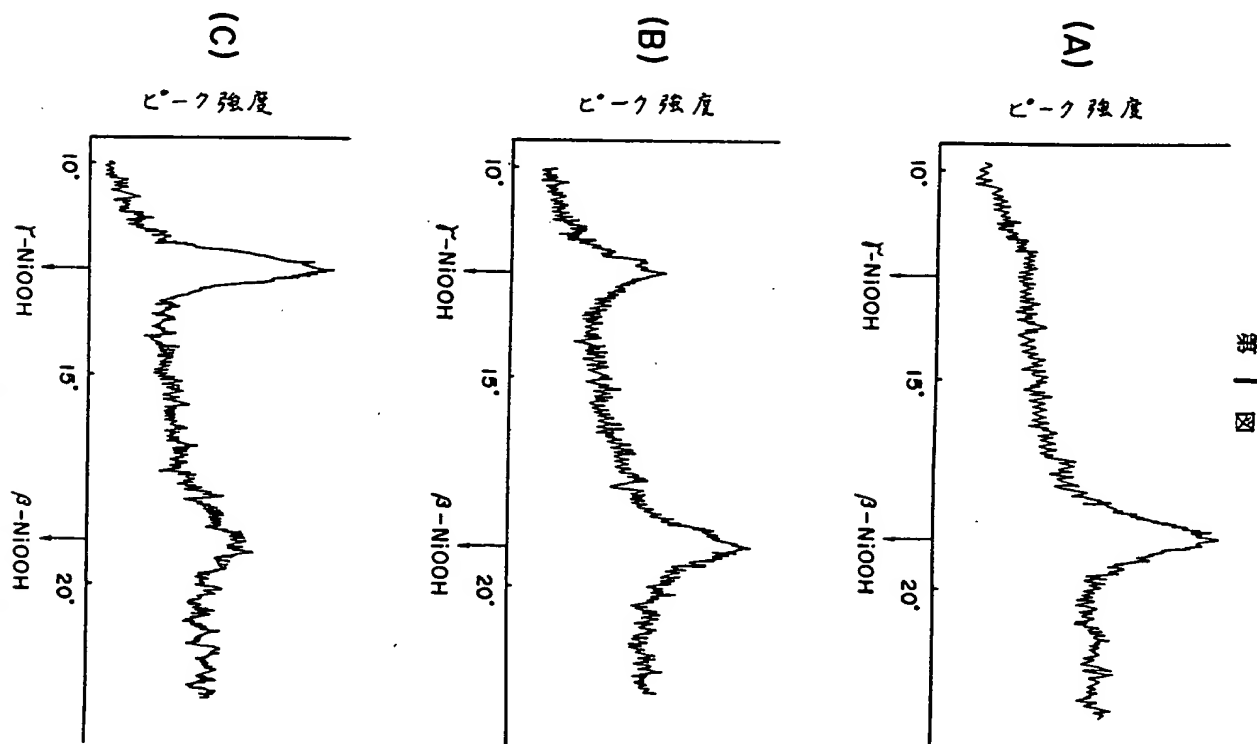
によりこの抑制効果に著しい差が生じ、詳細な理由は明らかではないが、極板表面に添加することにより始めて確實且つ顕著な抑制効果が得られる。

〈発明の効果〉

以上のように構成されるこの発明のアルカリ蓄電池用陽極板によれば、極板表面への水酸化カルシウム添加により、充放電における極板の脆弱化が防止されると共に、充放電サイクルにおける容量変化を可及的に小さくでき、蓄電池のサイクル特性向上に寄与するといった効果を奏する。

4. 図面の簡単な説明

第1図(A)~(C)は本発明に係る極板等における極板中の活物質のX線回折図、第2図は本発明に係る極板あるいは従来の極板等を用いたニッケル・カドミウム蓄電池のサイクル特性を示したグラフである。



第2図

